



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 198 14 500 A 1**

⑦1 Aktenzeichen: 198 14 500.4
② Anmeldetag: 1. 4. 98
④ Offenlegungstag: 14. 10. 99

⑤ Int. Cl.⁶:
G 05 D 11/08
G 01 N 1/28
A 47 L 15/42
D 06 F 39/02
// G 01 N 24/08

DE 198 14 500 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Opitz, Werner, 40764 Langenfeld, DE; Kling,
Hans-Willi, Dr., 42277 Wuppertal, DE; Himmler,
Ibolya Bartik, Dr., 51519 Odenthal, DE; Bütfering,
Ludger, Dr., 50935 Köln, DE; Siepmann, Friedhelm,
45136 Essen, DE; Schenzle, Bernd, Dr., 40699
Erkrath, DE; Krey, Wolfgang, 42113 Wuppertal, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 1 95 33 927 A1
DE 43 03 133 A1
DE 41 29 529 A1
DE 41 27 663 A1
DE 41 12 417 A1
US 54 50 870 A
US 33 19 637
WO 96 15 013 A1
K. Vytras et al Analyst 114, 1435 (1989);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Automatische Kontrolle und Steuerung des Tensidgehalts in wäßrigen Prozeßlösungen

⑤7 Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung des Gehalts einer wäßrigen Prozeßlösung an Tensiden, wobei man programmgesteuert
a) aus der wäßrigen Prozeßlösung eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit,
c) erwünschtenfalls die Probe in einem vorgegebenen oder als Ergebnis einer Vorbestimmung ermittelten Verhältnis mit Wasser verdünnt,
d) den Gehalt an Tensiden durch selektive Adsorption, elektrochemisch, chromatographisch, durch Spaltung in flüchtige Verbindungen, Ausstreifen dieser flüchtigen Verbindungen und deren Detektion, oder durch Zugabe eines Reagenzes, das die Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung proportional zum Gehalt an Tensiden ändert, und Messung der Änderung dieser Wechselwirkung bestimmt,
e) das Ergebnis der Bestimmung auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Berechnungen heranzieht und/oder das Ergebnis der Bestimmung oder der weiteren Berechnungen an einen entfernten Ort überträgt. Von dort kann auch in den Gang der Bestimmungen eingegriffen werden. Badpflegemaßnahmen können nach vorgegebenen Kriterien automatisch oder durch Anforderung von einem entfernten Ort aus eingeleitet werden. Das Verfahren reduziert den Personalaufwand für Badkontrolle und Badpflege und erhöht die Verfahrenssicherheit.

DE 198 14 500 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung von wäßrigen Prozeßlösungen, die nichtionische, anionische und/oder kationische Tenside enthalten. Beispiele derartiger Prozeßlösungen sind Waschlau-
gen für die großtechnische Wäsche von Textilien, Reini-
gungsbäder für harte Oberflächen sowie tensidhaltige Ei-
senphosphatierlösungen. Das Verfahren ist insbesondere für
technische Prozeßlösungen in der metallverarbeitenden In-
dustrie wie beispielsweise dem Automobilbau konzipiert. Es
ermöglicht, die durch den Parameter "Tensidgehalt" cha-
rakterisierte Funktionsfähigkeit der Prozeßlösung automa-
tisch zu überwachen und erforderlichenfalls automatisch
oder durch externe Anforderung die Prozeßlösung zu ergä-
nzen oder sonstige Badpflegemaßnahmen einzuleiten. Das
Verfahren ist insbesondere so konzipiert, daß die Ergebnisse
der Tensidbestimmungen an einen von der Prozeßlösung
entfernten Ort übermittelt werden. Außerdem kann von ein-
em von der Prozeßlösung entfernten Ort aus in den automa-
tischen Meßablauf eingegriffen werden oder die Nachdosie-
rung oder sonstige Badpflegemaßnahmen angestoßen
werden. Der "von der Prozeßlösung entfernte Ort" kann bei-
spielsweise in einem übergeordneten Prozeßleitsystem, in
einer Leitzentrale des Werkes, in dem sich die Prozeßlösung
befindet, oder auch an einer Stelle außerhalb des Werkes lie-
gen.

Die Reinigung von Metallteilen vor ihrer Weiterverarbeitung stellt eine Standardaufgabe in der metallverarbeitenden Industrie dar. Die Metallteile können beispielsweise mit Pigmentschmutz, Staub, Metallabrieb, Korrosionsschutz-
ölen, Kühlschmierstoffen oder Umformhilfsmitteln verschmutzt sein. Vor der Weiterverarbeitung wie insbesondere vor einer Korrosionsschutzbehandlung (z. B. Phosphatierung, Chromatierung, Anodisierung, Reaktion mit komplexen Fluoriden usw.) oder vorm einer Lackierung müssen diese Verunreinigungen durch eine geeignete Reinigerlösung entfernt werden. Hierfür kommen Spritz-, Tauch- oder kombinierte Verfahren in Frage. Setzt man zur Reinigung tensidhaltige wäßrige Prozeßlösungen ein, die zusätzlich Phosphorsäure enthalten, so führt man neben der Reinigung gleichzeitig eine sogenannte nichtschichtbildende Phosphatierung durch. Die gereinigten Metallteile werden hierbei gleichzeitig mit einer korrosionsschützenden amorphen Phosphat- und/oder Oxidschicht überzogen. Derartige Verfahren sind als kombinierte Reinigungs- und Korrosionsschutzverfahren in der metallverarbeitenden Industrie weit verbreitet. Bei der Anwendung auf eisenhaltige Werkstoffe werden sie kurz als "Eisenphosphatierung" bezeichnet.

Nichtphosphatierende industrielle Reiniger in der metallverarbeitenden Industrie sind in der Regel alkalisch (pH-Werte im Bereich von etwa 7 und darüber, beispielsweise 9 bis 12). Grundbestandteile sind Alkalien (Alkalimetallhydroxide, carbonate, -silicate, -phosphate, -borate) sowie im erfindungsgemäßen Verfahren nichtionische, anionische und/oder kationische Tenside. Häufig enthalten die Reiniger als zusätzliche Hilfskomponenten Komplexbildner (Glucosate, Polyphosphate, Salze von Aminocarbonsäuren wie beispielsweise Ethylendiamintetraacetat oder Nitritotriacetat, Salze von Phosphonsäuren wie beispielsweise Salze von Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphonobutantricarbonsäure, oder andere Phosphon- oder Phosphonocarbonsäuren), Korrosionsschutzmittel wie beispielsweise Salze von Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen, Alkanolamine und Schauminhibitoren wie beispielsweise endgruppenverschlossene Alkoxyate von Alkoholen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest. Sofern die Reinigerbäder keine anionischen Tenside enthalten, können kationische Tenside einge-

setzt werden. Dabei können die Reiniger sowohl nichtionische als auch ionische Tenside enthalten.

Als nichtionische Tenside enthalten die Reiniger in der Regel Ethoxyate, Propoxyate und/oder Ethoxyate/Propoxyate von Alkoholen oder Alkylaminen mit 6 bis 16 C-Atomen im Alkylrest, die auch endgruppenverschlossen sein können. Als anionische Tenside sind Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate und Alkylsulfonate weit verbreitet. Auch Alkylbenzolsulfonate sind noch anzutreffen, aus Umweltgesichtspunkten jedoch nachteilig. Als kationische Tenside kommen insbesondere kationische Alkylammoniumverbindungen mit mindestens einem Alkylrest mit 8 oder mehr C-Atomen in Frage.

Im Stand der Technik ist es bekannt, die nichtionischen Tenside in wäßrigen Prozeßlösungen wie beispielsweise in Reinigerbädern manuell mit Hilfe eines Farbindikators zu bestimmen. Üblicherweise geht man hierbei so vor, daß man einer der Prozeßlösung entnommenen Probe ein Reagenz zusetzt, das mit nichtionischen Tensiden einen Farbkomplex bildet. Vorzugsweise extrahiert man diesen Farbkomplex in ein mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbares organisches Lösungsmittel und bestimmt anschließend photometrisch dessen Lichtabsorption bei einer bestimmten Wellenlänge. Als Reagenz zur Bildung des Farbkomplexes kann beispielsweise Tetrabromophenolphthaleinethylester verwendet werden. Vor der Extraktion in ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise in einen chlorierten Kohlenwasserstoff, versetzt man hierbei die Prozeßlösung mit einem Puffersystem für den pH-Bereich 7.

Weiterhin ist es bekannt, nichtionische Tenside in Gegenwart von ionischen Tensiden zu bestimmen. Hierbei trennt man die ionischen Tenside durch Ionenaustauscher aus der Probe ab. Die im Ionenaustauscher nicht gebundenen nichtionischen Tenside werden anhand des Brechungsindex der die Austauschersäule verlassenden Lösung bestimmt.

Anionische und kationische Tenside in wäßrigen Lösungen können beispielsweise durch Titration mit Hyamin® 1622 (= N-Benzyl-N,N-dimethyl-N-(1.1.3.3-tetramethyl-butyl)-phenoxy-ethoxyethylammoniumchlorid) und potentiometrischer Endpunktbestimmung detektiert werden. Hierfür versetzt man die Probe mit einer bekannten Menge an Na-Dodecylsulfat, titriert mit Hyamin und bestimmt den Endpunkt der Titration mit einer ionensensitiven Elektrode.

Alternativ hierzu lassen sich anionische Tenside auch durch Titration mit 1,3-Didecyl-2-methylimidazoliumchlorid bestimmen. Als Detektor setzt man eine Elektrode mit einer ionensensitiven Membran ein. Das Elektrodenpotential hängt von der Konzentration der Meßionen in der Lösung ab.

Je nach Ergebnis dieser mit einem personellen Aufwand verbundenen Tensidbestimmung ergänzt das Bedienungspersonal der Anlage die Prozeßlösung mit einer oder mehreren Ergänzungskomponenten. Das Verfahren macht es also erforderlich, daß sich zumindest zu den Zeitpunkten der Tensidbestimmung Bedienungspersonal am Ort der Anlage aufhält. Es ist also personalintensiv, insbesondere im Mehrschichtbetrieb. Eine Dokumentation der Ergebnisse zur Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung erfordert einen zusätzlichen Aufwand.

Die Erfindung stellt sich demgegenüber die Aufgabe, die Kontrolle von Prozeßlösungen durch Tensidbestimmung derart zu automatisieren und zu dokumentieren, daß zumindest die Ergebnisse der Tensidbestimmung auf einem Datenträger gespeichert und/oder ausgegeben werden. Vorzugsweise soll sich die eingesetzte Meßeinrichtung selbst überprüfen und kalibrieren und bei Fehlfunktion eine Alarmanmeldung an eine entfernte Stelle übermitteln. Weiterhin soll es vorzugsweise möglich sein, die Funktionsfähigkeit der

Meßeinrichtung und die Meßergebnisse von einer entfernten Stelle aus zu überprüfen. Weiterhin soll von einer entfernten Stelle aus in den Meßablauf und in die Pflegemaßnahmen der Prozeßlösungen eingegriffen werden können. Durch die angestrebte Fernkontrolle soll der personelle Aufwand für die Kontrolle und die Steuerung der Prozeßlösungen verringert werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung des Gehalts einer wäßrigen Prozeßlösung an Tensiden, wobei man programmgesteuert

- a) aus der wäßrigen Prozeßlösung eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
- b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit,
- c) erwünschtenfalls die Probe in einem vorgegebenen oder als Ergebnis einer Vorbestimmung ermittelten Verhältnis mit Wasser verdünnt,
- d) den Gehalt an Tensiden durch selektive Adsorption, elektrochemisch, chromatographisch, durch Spaltung in flüchtige Verbindungen, Ausstrippen dieser flüchtigen Verbindungen und deren Detektion, oder durch Zugabe eines Reagenzes, das die Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung proportional zum Gehalt an Tensiden ändert, und Messung der Änderung dieser Wechselwirkung bestimmt,
- e) das Ergebnis der Bestimmung auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Berechnungen heranzieht und/oder das Ergebnis der Bestimmung oder der weiteren Berechnungen an einen entfernten Ort überträgt.

Als wäßrige Prozeßlösung kommt hierbei insbesondere eine Reinigungslösung für harte Oberflächen, insbesondere für Metalloberflächen, oder eine Eisenphosphatlösung in Betracht. Derartige Prozeßlösungen sind im Stand der Technik vielfältig bekannt und werden verbreitet in der metallverarbeitenden Industrie eingesetzt.

Das im Teilschritt a) gezogene Probenvolumen kann dem Steuerteil der für das Verfahren einzusetzenden Meßeinrichtung fest einprogrammiert sein. Vorzugsweise ist die Größe des Probenvolumens von einem entfernten Ort aus änderbar. Weiterhin kann das Steuerprogramm so ausgelegt sein, daß es das zu verwendende Probenvolumen von dem Ergebnis einer vorausgehenden Messung abhängig macht. Beispielsweise kann das Probenvolumen um so größer gewählt werden, je geringer der Tensidgehalt der Prozeßlösung ist. Die Genauigkeit der Tensidbestimmung kann hierdurch optimiert werden.

Wenn im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens von einem "entfernten Ort" die Rede ist, so ist damit ein Ort gemeint, der sich nicht im unmittelbaren oder zumindest im optischen Kontakt mit der Prozeßlösung befindet. Der entfernte Ort kann beispielsweise ein zentrales Prozeßleitsystem darstellen, das im Rahmen eines Gesamtverfahrens zur Oberflächenbehandlung der Metallteile als Teilaufgabe ein Reinigerbad kontrolliert und steuert. Der "entfernte Ort" kann auch eine zentrale Leitwarte darstellen, von der aus der Gesamtprozeß kontrolliert und gesteuert wird und die sich beispielsweise in einem anderen Raum als die Prozeßlösung befindet. Als "entfernter Ort" kommt jedoch auch eine Stelle außerhalb des Werkes in Betracht, in dem sich die Prozeßlösung befindet. Hierdurch wird es möglich, daß Spezialisten die Prozeßlösung überprüfen und steuern, die sich außerhalb des Werkes aufhalten, in dem sich diese befindet. Hierdurch ist es wesentlich seltener erforderlich, daß sich Spezialpersonal am Ort der Prozeßlösung aufhält.

Geeignete Datenleitungen, mit denen sich die Ergebnisse

der Tensidbestimmungen sowie Steuerbefehle übertragen lassen, stehen im Stand der Technik zur Verfügung.

Zwischen dem Ziehen der Probe und der eigentlichen Messung kann es wünschenswert sein, die Probe im fakultativen Teilschritt b) von Feststoffen zu befreien. Bei einer nur wenig mit Feststoffen belasteten Prozeßlösung ist dieses nicht erforderlich. Bei einem zu hohen Feststoffgehalt können jedoch Ventile der Meßeinrichtung verstopfen und Sensoren verschmutzen. Daher ist es empfehlenswert, Feststoffe aus der Probe zu entfernen. Dies kann automatisch durch Filtration oder auch durch Verwendung eines Zyklons oder einer Zentrifuge erfolgen.

Im Teilschritt c) wird die Probe erwünschtenfalls in einem vorgegebenen oder als Ergebnis einer Vorbestimmung ermittelten Verhältnis mit Wasser verdünnt. Im Teilschritt d) wird der Gehalt an Tensiden nach unterschiedlichen Methoden bestimmt, die weiter unten näher erläutert werden.

Das Ergebnis der Bestimmung kann anschließend im Teilschritt e) auf einem Datenträger gespeichert werden. Zusätzlich oder alternativ hierzu kann es als Basis für weitere Berechnungen herangezogen werden. Weiterhin kann das Ergebnis der Bestimmung oder das Ergebnis der weiteren Berechnungen an einen entfernten Ort übertragen und dort erneut auf einem Datenträger gespeichert und/oder ausgegeben werden. Unter "Ausgabe des Ergebnisses der Bestimmung" wird verstanden, daß dieses entweder an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem weitergegeben oder für einen Menschen erkennbar auf einem Bildschirm angezeigt oder ausgedruckt wird. Dabei kann der Ort der Anzeige bzw. Ausgabe des Ergebnisses der weiter oben definierte "entfernte Ort" sein. Es ist vorzuziehen, daß die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen zumindest für einen vorgegebenen Zeitintervall auf einem Datenträger gespeichert werden, so daß sie anschließend, beispielsweise im Sinne einer Qualitätssicherung, ausgewertet werden können. Die Ergebnisse der Tensidbestimmungen müssen jedoch nicht unmittelbar als solche ausgegeben oder auf Datenträger gespeichert werden. Vielmehr können sie auch direkt als Basis für weitere Berechnungen herangezogen werden, wobei die Ergebnisse dieser weiteren Berechnungen angezeigt oder gespeichert werden. Beispielsweise kann anstelle des jeweils aktuellen Tensidgehaltes der Trend der Tensidkonzentration und/oder deren relative Änderung angezeigt werden. Oder die aktuellen Tensidgehalte werden in "% des Sollgehalts" umgewandelt.

Im einfachsten Falle arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren so, daß die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt werden. Das vorgegebene Zeitintervall richtet sich dabei nach den Anforderungen des Betreibers der Prozeßlösung und kann jedes beliebige Zeitintervall im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen umfassen. Für eine Qualitätssicherung ist es vorzuziehen, daß die vorgegebenen Zeitintervalle beispielsweise im Bereich zwischen 5 Minuten und 2 Stunden liegen. Beispielsweise kann man alle 15 Minuten eine Messung durchführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß man die Schritte a) bis e) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Bestimmungen unterscheiden. Das Steuersystem für das erfindungsgemäße Verfahren kann also selbst entscheiden, ob die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Bestimmungen verkürzt oder verlängert werden sollen. Selbstverständlich muß dem Steuersystem die Anweisung vorgegeben werden, bei welchen Differenzen zwischen den Ergebnissen aufeinander folgender Bestimmungen welche Zeitintervalle gewählt werden sollen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt werden, daß die Teilschritte a) bis e) zu jedem beliebigen Zeitpunkt aufgrund einer externen Anforderung ausgeführt werden. Hierdurch kann beispielsweise eine sofortige Kontrolle des Tensidgehalts der Prozeßlösung vorgenommen werden, wenn in nachfolgenden Prozeßschritten Qualitätsprobleme festgestellt werden. Die Messung des Tensidgehaltes kann also zeitgesteuert (nach festen Zeitintervallen) oder ereignisgesteuert (bei festgestellten Änderungen oder durch äußere Anforderungen) erfolgen.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß sich die verwendete Meßeinrichtung selbst kontrolliert und erforderlichenfalls nachkalibriert. Hierzu kann vorgesehen werden, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessungen einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft. Zur Überprüfung wird eine Standardlösung mit bekanntem Tensidgehalt vermessen. Diese Überprüfung ist am realitätsnächsten, wenn man als Standardlösung eine Standard-Prozeßlösung einsetzt, deren Zusammensetzung der zu überprüfenden Lösung möglichst nahekommt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann auch vorgesehen werden, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Messungen um einen vorgegebenen Betrag differieren. Hierdurch kann unterschieden werden, ob festgestellte Abweichungen im Tensidgehalt der Prozeßlösung real sind und Badpflegemaßnahmen erfordern oder ob sie durch einen Fehler im Meßsystem vorgetäuscht werden.

Je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung kann man die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen des Tensidgehaltes mit einem Statuskennzeichen versehen, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen kennzeichnet. Haben beispielsweise aufeinander folgende Kontrollmessungen zur Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung ergeben, daß diese korrekt arbeitet, können die Bestimmungen des Tensidgehaltes mit einem Statuskennzeichen "in Ordnung" versehen werden. Differieren die Ergebnisse der Kontrollmessungen um einen vorgegebenen Mindestbetrag, können beispielsweise die zwischenzeitlich erfolgten Bestimmungen des Tensidgehaltes mit dem Statuskennzeichen "zweifelhaft" versehen werden.

Weiterhin kann vorgesehen werden, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung des Tensidgehaltes fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt: Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmung des Tensidgehaltes, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßleitsystem oder eine Überwachungseinrichtung, also an einen entfernten Ort. Die Meßeinrichtung kann also, falls erwünscht, nach vorgegebenen Kriterien selbst entscheiden, ob sie soweit funktionsfähig ist, daß mit den Bestimmungen des Tensidgehaltes fortgefahren werden kann, oder ob Abweichungen festgestellt werden, die ein manuelles Eingreifen erforderlich machen.

Das Verfahren kann dabei so ausgelegt sein, daß es sich bei den Tensiden, deren Gehalt in der Prozeßlösung bestimmt werden soll, um nichtionische Tenside handelt. Zu deren Bestimmung kann man so vorgehen, daß man im Teilschritt d) ein Reagenz zugibt, das die Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung proportional zum

Gehalt an nichtionischen Tensiden ändert, und die Änderung dieser Wechselwirkung mißt.

Beispielsweise kann es sich bei dem Reagenz um einen Komplex zweier Substanzen A und B handeln, wobei die nichtionischen Tenside die Substanz B aus dem Komplex mit der Substanz A verdrängt und sich hierbei Farbe oder Fluoreszenzeigenschaften der Substanz B ändern. Beispielsweise kann es sich bei der Substanz B um einen fluoreszierenden Stoff oder um einen Farbstoff handeln, der einen Komplex mit beispielsweise Dextranen oder Stärke als Beispiel einer Substanz A eingehen kann. Als Komponente des Komplexes hat die Substanz B bestimmte Farb- oder Fluoreszenzeigenschaften. Wird sie aus dem Komplex verdrängt, ändern sich diese Eigenschaften. Durch Messung der Lichtabsorption oder der Fluoreszenzstrahlung kann dann detektiert werden, welcher Anteil der Substanz B nicht in Form eines Komplexes mit A vorliegt. Dabei wählt man die Substanz A derart, daß bei Zugabe nichtionischer Tenside die Substanz B aus dem Komplex verdrängt und statt dessen ein Komplex mit den nichtionischen Tensiden gebildet wird. Dann ist die Menge der aus dem Komplex mit A verdrängten Substanz B proportional zur zugesetzten Menge an nichtionischen Tensiden. Aus der durch die freigesetzte Menge B bewirkten Änderung der Lichtabsorption oder der Fluoreszenz kann auf die Menge an zugesetzten Nichttensiden zurückgeschlossen werden.

Beispielsweise kann als Reagenz ein Salz eines kationischen Farbstoffs mit Tetraphenylborat anionen eingesetzt werden. Nichtionische Tenside können den Farbstoff aus diesem Salz verdrängen, nachdem man sie durch Zugabe von Bariumionen in einen kationischen Komplex mit Barium umgewandelt hat. Diese Methode, nichtionische Tenside in kationisch geladene Komplexe zu überführen und hierdurch Reaktionen zugänglich zu machen, die auf Kationen ansprechen, wird in der Literatur auch als "Aktivierung" der nichtionischen Tenside bezeichnet. Das Verfahren ist beispielsweise beschrieben in Vytras K. Dvorakova V und Zeeman I (1989) Analyst 114, Seite 1435 ff. Die Menge des aus dem Reagenz freigesetzten kationischen Farbstoffs ist proportional der Menge vorhandener nichtionischer Tenside. Ändert sich das Absorptionsspektrum des Farbstoffs bei dieser Freisetzung, kann die freigesetzte Farbstoffmenge durch photometrische Vermessung einer geeigneten Absorptionsbande bestimmt werden.

Diese Bestimmungsmethode läßt sich vereinfachen, wenn man ein Salz eines kationischen Farbstoffs als Reagenz einsetzt, das nur in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel löslich ist, während der freigesetzte Farbstoff selbst wasserlöslich ist und zu einer Färbung der Wasserphase führt. Selbstverständlich ist auch das umgekehrte Vorgehen geeignet: Man setzt ein wasserlösliches Salz eines organischen Farbstoffs ein, wobei der freigesetzte Farbstoff nur in einer organischen Phase löslich ist. Durch Freisetzen des Farbstoffs im Austausch zu den nichtionischen Tensiden und Extraktion des freigesetzten Farbstoffs in die jeweils andere Phase läßt er sich in dieser auf einfachem Wege photometrisch bestimmen.

Dieses Bestimmungsverfahren ist auch für die Bestimmung kationischer Tenside geeignet. Da diese von sich aus bereits positiv geladen sind, erübrigt sich die vorstehend beschriebene "Aktivierung" mit Barium-Kationen.

Weiterhin kann es sich bei dem Reagenz um eine Substanz handeln, die mit den anionischen Tensiden selbst einen Komplex bildet, der andere Farb- oder Fluoreszenzeigenschaften aufweist als das freie Reagenz. Beispielsweise kann das Reagenz im optischen Gebiet farblos sein, während sein Komplex mit nichtionischen Tensiden elektromagnetische Schwingungen im optischen Bereich absorbiert,

also eine Farbe aufweist. Oder das Maximum der Lichtabsorption, also die Farbe, des ungebundenen Reagenzes unterscheidet sich von derjenigen des Komplexes mit den nichtionischen Tensiden. Das Reagenz kann jedoch auch bestimmte Fluoreszenzeigenschaften zeigen, die sich bei der Komplexbildung mit den nichtionischen Tensiden ändern. Beispielsweise kann das freie Reagenz fluoreszieren, während die Komplexbildung mit den nichtionischen Tensiden die Fluoreszenz löscht. In allen Fällen kann durch Messen der Lichtabsorption bei einer vorzugebenden Wellenlänge oder der Fluoreszenzstrahlung die Konzentration des Komplexes aus Reagenz und nichtionischen Tensiden und damit die Konzentration der nichtionischen Tenside selbst bestimmt werden.

Vorzugsweise wird im Teilschritt d) ein Reagenz zugegeben, das mit den nichtionischen Tensiden einen Komplex bildet, der in ein nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel extrahiert werden kann. Anschließend führt man eine Extraktion des Komplexes aus nichtionischen Tensiden und zugegebenem Reagenz in das mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbare organische Lösungsmittel durch. Dies kann durch intensives Vermischen der beiden Phasen, beispielsweise durch Schütteln oder vorzugsweise durch Rühren geschehen. Nach diesem Extraktionsschritt beendet man das Vermischen der beiden Phasen, so daß eine Phasentrennung in eine wäßrige und eine organische Phase eintritt. Erwünschtenfalls kann die Vollständigkeit der Phasentrennung durch geeignete Methoden wie beispielsweise Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit oder Messung der Trübung durch Lichtabsorption oder -streuung kontrolliert werden.

Hierauf folgt die eigentliche Messung des Gehalts an nichtionischen Tensiden. Hierzu setzt man die organische Phase, die den Komplex aus nichtionischen Tensiden und zugegebenem Reagenz enthält, einer elektromagnetischen Strahlung aus, die mit dem in der organischen Phase gelösten Komplex in Wechselwirkung treten kann. Beispielsweise kann als elektromagnetische Strahlung sichtbare oder ultraviolette Strahlung eingesetzt werden, deren Absorption durch den Komplex aus nichtionischen Tensiden und zuge-setztem Reagenz bestimmt wird. Denkbar ist jedoch auch beispielsweise, daß man ein Reagenz einsetzt, dessen Komplex mit den nichtionischen Tensiden bei Kernresonanz oder Elektronenspinresonanz-Messungen ein charakteristisches Signal liefert. Die Signalstärke, ausgedrückt als Schwächung einer elektromagnetischen Schwingung im entsprechenden Frequenzband (Absorption), kann mit der Konzentration des Komplexes korreliert werden. Anstelle von Absorptionseffekten können auch Emissionseffekte zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Beispielsweise kann ein Reagenz gewählt werden, dessen Komplex mit nichtionischen Tensiden in dem organischen Lösungsmittel elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Wellenlänge absorbiert und dafür elektromagnetische Strahlung einer größeren Wellenlänge emittiert, deren Intensität gemessen wird. Ein Beispiel hierfür ist die Messung der Fluoreszenzstrahlung beim Bestrahlen der Probe mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht.

Prinzipiell kann die Mischung der Wechselwirkung der organischen Phase mit elektromagnetischer Strahlung unmittelbar nach Abschluß der Phasentrennung in dem selben Gefäß erfolgen, in dem die Phasentrennung durchgeführt wird. Je nach verwendeter Meßmethode zur Bestimmung der Wechselwirkung der organischen Phase mit elektromagnetischer Strahlung ist es jedoch vorzuziehen, die organische Phase oder einen Teil hiervon abzuziehen und über eine Leitung der eigentlichen Meßeinrichtung zuzuführen. Hierdurch ist es insbesondere möglich, für die Messung geeig-

nete Küvetten vorzusehen. Demgemäß besteht eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darin, daß man nach dem Teilschritt f) die organische Phase von der wäßrigen Phase abtrennt und der Meßeinrichtung zuführt. Für dieses Abtrennen der organischen Phase ist es besonders empfehlenswert, wenn das nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel ein halogenhaltiges Lösungsmittel mit einer Dichte höher als Wasser darstellt. Nach Durchführung der Phasentrennung befindet sich die organische Phase dann im unteren Teil des Gefäßes und kann nach unten abgezogen werden.

Als halogenhaltiges Lösungsmittel kommen beispielsweise Dichlormethan oder höhersiedende Halogenkohlenwasserstoffe, insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluortrichlorethan in Betracht. Diese Lösungsmittel müssen nach Gebrauch entsprechend den lokalen gesetzlichen Bestimmungen entsorgt werden. Da dies kostenträchtig sein kann, bietet es sich an, das gebrauchte Lösungsmittel beispielsweise durch Behandeln mit Aktivkohle und/oder durch Destillation wieder aufzubereiten und erneut für das Meßverfahren einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung gibt man als Reagenz ein Mittel zu, das in der organischen Phase mit dem nichtionischen Tensid eine Farbreaktion eingeht. Als Wechselwirkung der organischen Phase mit elektromagnetischer Strahlung kann dann die Lichtabsorption bei einer vorgegebenen Wellenlänge gemessen werden. Hierfür ist ein konventionelles Fotometer geeignet. Beispielsweise kann man als Farb-reagenz Tetrabromphenolphthaleinethylester verwenden. In diesem Fall muß die Probe der wäßrigen Prozeßlösung mit einem Puffersystem für einen pH-Wert im Bereich von 7 versetzt werden. Ein solches Puffersystem kann beispielsweise eine wäßrige Lösung von Dihydrogenphosphaten und Hydrogenphosphaten darstellen. Dabei geht man vorzugsweise so vor, daß die Menge der Pufferlösung wesentlich größer ist als die Probenmenge der tensidhaltigen Prozeßlösung.

Bei der Verwendung von Tetrabromphenolphthaleinethylester als Farb-reagenz führt man die Messung der Lichtabsorption im Teilschritt g) vorzugsweise bei einer Wellenlänge von 610 nm durch.

In der bevorzugten Ausführungsform der Verwendung von 3,3,5,5-Tetrabromphenolphthaleinethylester als Farb-reagenz kann die Bestimmung des Gehalts an nichtionischen Tensiden folgendermaßen erfolgen: Man bereitet eine Indikatorlösung, die 100 mg 3,3,5,5-Tetrabromphenolphthaleinethylester in 100 ml Ethanol enthält. Weiterhin bereitet man eine Pufferlösung, indem man 200 ml einer käuflichen Pufferlösung für den pH-Wert 7 (Kaliumdihydrogenphosphat/Dinatriumhydrogenphosphat) und 500 ml einer dreimolaren Kaliumchloridlösung mit 1000 ml Wasser vermischt.

Zur Durchführung der Bestimmung legt man in einem geeigneten Gefäß 18 ml der Pufferlösung vor. Hierzu werden 2 ml Indikatorlösung gegeben. Hierzu gibt man 50 µl der Probelösung. Man rührt die vereinigten Lösungen für etwa 3 Minuten und gibt anschließend 20 ml Dichlormethan zu. Danach wird das Gefäß für etwa 1 Minute kräftig durchmischt. Danach wartet man die Phasentrennung ab, was beispielsweise 20 Minuten erfordern kann. Danach wird die organische Phase entnommen und in einem Fotometer bei einer Wellenlänge von 610 nm vermessen. Als Analysenküvette ist beispielsweise eine 10-mm-Küvette geeignet. Der Tensidgehalt der Probelösung wird anhand einer Kalibrierkurve ermittelt.

Ist der Tensidgehalt so gering, daß die Bestimmung unsicher wird, kann das Volumen der für die Messung verwendeten Probe erhöht werden. Ist der Tensidgehalt so hoch,

daß eine Lichtabsorption oberhalb von 0,9 eintritt, ist es empfehlenswert, die Probe vor der Messung zu verdünnen.

Unabhängig von der gewählten Methode muß durch eine vorausgegangene Kalibrierung mit Tensidlösungen bekannter Konzentration eine Korrelation zwischen der Stärke des Meßsignals und der Konzentration der nichtionischen Tenside hergestellt und abgespeichert werden. Bei Messung der Lichtabsorption kann die Kalibrierung auch über geeignete Farbgläser erfolgen. Alternativ zu einer vorausgehenden Kalibrierung kann durch Zugabe von Tensid/Reagenz-Komplex in bekannter Konzentration oder durch multiples Aufstocken und erneute Messung der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung auf den Tensidgehalt der Probe zurückgeschlossen werden.

Als Alternative zu einer Bestimmung der Wechselwirkung eines sich an das nichtionische Tensid bindenden oder von diesem aus einem Komplex verdrängten Reagenz mit elektromagnetischer Strahlung kann man den Gehalt an nichtionischen Tensiden chromatografisch bestimmen. Hierzu entfernt man zunächst vorzugsweise aus der Probe eventuell vorhandene Öle und Fette. Dies kann beispielsweise mit einem Absorptionsmittel erfolgen. Anschließend gibt man die Probe, die ggf. ionische Tenside enthält, auf eine Anionen- und/oder Kationenaustauschersäule, die vorzugsweise nach Art einer Säule für eine Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatografie ausgebildet ist. Die Konzentration der nichtionischen Tenside in der von den ionischen Tensiden befreiten Lösung, die die Austauschersäule verläßt, wird vorzugsweise über den Brechungsindex bestimmt. Dabei nimmt man die quantitative Auswertung vorzugsweise nach der Methode des externen Standards vor. Die Messung erfolgt durch einen Vergleich mit reinem Lösungsmittel aus der Vergleichszelle und Lösungsmittel mit zu analysierender Substanz aus der Meßzelle des Detektors. Als Lösungsmittel kommen Wasser oder ein Wasser-Methanol-Gemisch in Frage.

Vor Beginn einer Meßserie muß das HPLC-artige Ionenaustauschersystem kalibriert und die Vergleichszelle des Detektors 20 Minuten lang mit dem Lösungsmittel gespült werden. Zur Kalibrierung verwendet man unterschiedlich konzentrierte Lösungen der zu bestimmenden nichtionischen Tenside. Kalibrier- und Probelösungen müssen vor dem Einspritzen in das HPLC-artige System für beispielsweise 5 Minuten in einem Ultraschallbad entgast werden. Das definierte Entgasen ist wegen der Empfindlichkeit der Brechungsindex-Detektion auf unterschiedliche Lösemittelqualitäten wichtig.

Versetzt man die Probelösung vor dem Aufbringen auf die HPLC-artige Ionenaustauschersäule mit Methanol, können unlösliche Salze ausfallen. Diese müssen vor der Aufgabe der Probe in das HPLC-artige System durch einen Mikrofilter abfiltriert werden.

Diese Methode ist für die off-line-Bestimmung unsulfierter Anteile in organischen Sulfaten oder Sulfonaten bekannt (DIN EN 8799).

Weiterhin eignet sich für die Bestimmung der nichtionischen Tenside folgendes Verfahren: Man spaltet die nichtionischen Tenside mit Halogenwasserstoff; vorzugsweise mit Iodwasserstoff, unter Bildung von flüchtigen Alkylhalogeniden, vorzugsweise von Alkyljodiden. Durch Einblasen eines Gasstroms in die Probe strippt man die flüchtigen Alkylhalogenide aus und detektiert sie in einem geeigneten Detektor. Beispielsweise ist hierfür ein "Elektron Capture Detector" geeignet. Dieses Verfahren ist als Labormethode zur Charakterisierung von Fettalkoholethoxylaten bekannt (DGF Einheitsmethode H-III 17 (1994)).

Bei den Tensiden kann es sich auch um anionische Tenside handeln. Deren Gehalt in der Probelösung bestimmt

man im Teilschritt d) vorzugsweise elektrochemisch. Hierfür werden die anionischen Tenside mit geeigneten Reagenzien titriert, wobei man die Titration durch die Änderung des elektrischen Potentials einer geeigneten Meßelektrode verfolgt.

Beispielsweise kann man hierbei so vorgehen, daß man den pH-Wert der Probe auf einen Bereich zwischen 3 und 4, vorzugsweise auf etwa 3,5, einstellt, die Probe mit einem Titrationsreagenz in Gegenwart einer ionenempfindlichen Membranelektrode titriert und die Änderung des Elektrodenpotentials mißt. Die Empfindlichkeit dieser Methode kann dadurch gesteigert werden, daß man die Probe mit einem Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise mit Methanol, versetzt. Als Titrationsreagenz ist vorzugsweise 1,3-Didecyl-2-methylimidazoliumchlorid geeignet. Als Meßelektrode dient eine ionenempfindliche Membranelektrode, vorzugsweise mit einer PVC-Membran. Eine solche Elektrode ist als "High Sense Elektrode" bekannt. Als Referenzelektrode setzt man vorzugsweise eine Silberelektrode ein. Die Potentialbildung erfolgt durch eine möglichst spezifische Wechselwirkung zwischen dem in der PVC-Membran enthaltenen Ionencarrier und den zu bestimmenden Ionen in der Meßlösung. Diese Wechselwirkung führt in einer Gleichgewichtsreaktion zu einem Übergang der Meßionen aus der Meßlösung in die Membran und damit zur Ausbildung einer elektrischen Potentialdifferenz an der Phasengrenze Meßlösung/Membran. Diese Potentialdifferenz kann gegen eine Referenzelektrode potentiometrisch (stromlos) gemessen werden. Das Ausmaß des Ionenübertritts aus der Meßlösung in die Membran ist konzentrationsabhängig. Der Zusammenhang zwischen der Meßionenkonzentration und dem elektrischen Potential kann theoretisch durch die Nernstsche Gleichung beschrieben werden. Wegen möglicher Störungen ist es jedoch vorzuziehen, den Zusammenhang zwischen Elektrodenpotential und Meßionenkonzentration durch Kalibrierung mit Vergleichslösungen festzustellen.

Außer anionischen Tensiden können in der zu kontrollierenden Probelösung auch kationische Tenside bestimmt werden. Hierfür kann man eine Methode einsetzen, die sich auch zur Bestimmung anionischer Tenside eignet. Auch in diesem Verfahren erfolgt die Bestimmung elektrochemisch: Man gibt zu der Probe eine vorbestimmte Menge an Na-Dodecylsulfat, titriert die Probe mit Hyamin (N-Benzyl-N,N-dimethyl-N-4(1.1.3.3.-tetramethyl-butyl)-phenoxyethoxyethylammoniumchlorid) und bestimmt den Titrationsendpunkt mit einer auf ionische Tenside sensiblen Elektrode.

Außer den vorstehend genannten Verfahren eignen sich zur Bestimmung der Tenside Prozesse, bei denen man die Tenside auf geeigneten Oberflächen absorbiert und Effekte mißt, die auf die Belegung der Oberflächen mit den Tensiden zurück zu führen sind. Da die Belegung der Oberflächen mit den Tensiden unterhalb der Sättigungsgrenze als proportional zum Tensidgehalt angesetzt werden kann, läßt sich nach geeigneter Kalibrierung aus den Eigenschaftsänderungen der tensidbelegten Oberflächen auf den Tensidgehalt der Probelösung zurückschließen.

Beispielsweise kann man die Tenside an der Oberfläche eines Schwingquarzes absorbieren und die Änderung der Schwingungsfrequenz des Schwingquarzes messen. Ein weiteres Verfahren besteht darin, die Tenside an der ggf. geeignet vorbehandelten Oberfläche eines Lichtleiters zu absorbieren. Dies führt zu einer Änderung des Brechungsindex beim Übertritt von Licht aus dem Lichtleiter in das umgebende Medium, die sich in der Leitfähigkeit des Lichtleiters für Licht bemerkbar macht. Je nach Brechungsindex wird das Licht im Lichtleiter unterschiedlich stark geschwächt oder kommt bei Verlust der Totalreflexion am

Lichtleiterende überhaupt nicht mehr an. Durch Vergleich der am Ende des Lichtleiters austretenden Lichtintensität mit der am Anfang eingespeisten läßt sich der Belegungsgrad der Lichtleiteroberfläche mit Tensiden und damit der Tensidgehalt im umgebenden Medium bestimmen. Der Zusammenbruch der Totalreflexion tritt bei einem bestimmten Schwellwert des Tensidgehaltes ein, der ebenfalls zur Charakterisierung des Tensidgehaltes der Prozeßlösung herangezogen werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf beliebige Prozeßlösungen anwendbar. Besonders konzipiert ist es für Prozeßlösungen in der metallverarbeitenden Industrie wie beispielsweise im Automobilbau. Beispielsweise kann die wäßrige Prozeßlösung eine Reinigerlösung darstellen. Solche Reinigerlösungen werden beispielsweise zur Reinigung von Automobilkarosserien vor der Phosphatierung eingesetzt. Für die Kontrolle und die Steuerung einer derartigen Reinigerlösung kann vorgesehen werden, daß man bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes des Gehaltes an Tensiden oder auf eine externe Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in die Reinigerlösung dosiert. Als Ergänzungskomponente kommt beispielsweise eine Ergänzungslösung in Betracht, die alle Wirkstoffe der Reinigerlösung im richtigen Mengenverhältnis enthält. Die Ergänzungslösung kann also außer den kontrollierten Tensiden weitere Wirkstoffe der Reinigerlösung wie beispielsweise weitere Tenside, Buildersubstanzen, Alkalien, Komplexbildner und Korrosionsinhibitoren enthalten. Alternativ hierzu kann die Ergänzungslösung lediglich die Tenside enthalten, während die anderen Wirkstoffe der Reinigerlösung erforderlichenfalls aufgrund getrennter Bestimmungen, zeitgetaktet oder durchsatzgesteuert nachdosiert werden.

Hierbei können die Größe der Zugabeportion selbst oder bei fest vorgegebenen Zugabeportionen die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Zugaben variiert werden. Dies kann beispielsweise über Dosierpumpen oder auch gewichtsgesteuert erfolgen. Im erfindungsgemäßen Verfahren ist also zum einen vorgesehen, daß bei bestimmten Abweichungen vom Sollwert (insbesondere, wenn durch die Kontrollmessungen die Funktionsfähigkeit der Meßeinrichtung feststeht) eine bestimmte Menge Ergänzungskomponente in die Prozeßlösung nachdosiert wird. Zum anderen kann dieses Nachdosieren jedoch auch aufgrund einer externen Anforderung, beispielsweise von einem entfernten Ort aus, unabhängig von dem aktuellen Gehalt an Tensiden vorgenommen werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ergänzt man die Prozeßlösung durchsatzabhängig mit einer vorgegebenen Menge Ergänzungskomponente pro durchgesetzter Einheit. Beispielsweise kann man bei einem Reinigungsbad für Automobilkarossen festlegen, welche Menge Ergänzungskomponente pro gereinigter Karosse zugegeben wird. Die erfindungsgemäße Kontrolle des Tensidgehalts bzw. des Aussetzens der Basisdosierung dient dann dazu, den Erfolg dieser vorgegebenen Zugabe zu kontrollieren und zu dokumentieren sowie durch zusätzliche ergebnisabhängige Feindosierung eine konstantere Betriebsweise des Reinigungsbades zu erreichen. Qualitätsschwankungen werden hierdurch verringert.

Vorzugsweise ist das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Meßsystem so ausgelegt, daß es die Füllstände und/oder den Verbrauch der verwendeten Reagenzien (Farb- oder Fluoreszenzreagenz, Titrierlösung, Standard- und Testlösungen, Lösungsmittel, Pufferlösung evtl. Hilfslösungen) automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt. Hierdurch kann vermieden werden, daß die Meßeinrichtung

dadurch funktionsunfähig wird, daß ihr die erforderlichen Chemikalien fehlen. Die Überwachung der Füllstände kann mit bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise können die Gefäße mit den Chemikalien auf einer Waage stehen, die das jeweilige Gewicht der Chemikalien registriert. Oder man setzt einen Schwimmer ein. Alternativ kann ein Mindestfüllstand durch eine Leitfähigkeitselektrode überprüft werden, die in das Gefäß mit der Chemikalie eintaucht. Die von der Meßeinrichtung auszugebende Warnmeldung wird vorzugsweise an den entfernten Ort übertragen, so daß von dort aus die entsprechenden Maßnahmen eingeleitet werden können. Generell ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise vorgesehen, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen entfernten Ort überträgt. Hierdurch ist Kontrollpersonal, das sich nicht am Ort der Prozeßlösung befinden muß, laufend über dessen aktuellen Tensidgehalt informiert. Je nach Ergebnis der Bestimmungen und der Kontrollmessungen können entweder automatisch über ein Prozeßleitsystem oder durch manuelles Eingreifen erforderliche Korrekturmaßnahmen getroffen werden.

Selbstverständlich setzt das erfindungsgemäße Verfahren voraus, daß man die entsprechende Einrichtung zur Verfügung stellt. Diese enthält eine Steuerung, vorzugsweise eine Rechnersteuerung, die zeit- und/oder ereignisabhängig den Meßverlauf steuert. Sie muß weiterhin die erforderlichen Reagenziengefäße, Rohrleitungen, Ventile, Dosier- und Meßeinrichtungen etc. zur Steuerung und Messung der Probenströme enthalten. Die Materialien sollen dem Verwendungszweck angepaßt sein, beispielsweise aus Edelstahl und/oder aus Kunststoff bestehen. Die Steuerelektronik der Meßeinrichtung sollte eine entsprechende input-output-Schnittstelle aufweisen, um mit einem entfernten Ort kommunizieren zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, zum einen den Tensidgehalt von Prozeßlösungen vor Ort zu überprüfen und ohne manuellen Eingriff vorgegebene Korrekturmaßnahmen einzuleiten. Hierdurch wird die Prozeßsicherheit erhöht und ein konstant zuverlässiges Prozeßergebnis erzielt. Abweichungen von den Sollwerten können frühzeitig erkannt und automatisch oder manuell korrigiert werden, bevor das Prozeßergebnis verschlechtert wird. Zum anderen werden die Meßdaten vorzugsweise an einen entfernten Ort übertragen, so daß Bedienungs- oder Aufsichtspersonal auch dann laufend über den Zustand der Prozeßlösung informiert ist, wenn es sich nicht in dessen unmittelbarer Nähe befindet. Der Personalaufwand für Kontrolle und Steuerung der Prozeßlösung kann hierdurch beträchtlich reduziert werden. Durch die Dokumentation der im erfindungsgemäßen Verfahren erhobenen Daten wird den Anforderungen einer modernen Qualitätssicherung Rechnung getragen. Der Chemikalienverbrauch kann dokumentiert und optimiert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur automatischen Kontrolle und Steuerung des Gehalts einer wäßrigen Prozeßlösung an Tensiden, wobei man programmgesteuert

- a) aus der wäßrigen Prozeßlösung eine Probe mit einem vorgegebenen Volumen zieht,
- b) erwünschtenfalls die Probe von Feststoffen befreit,
- c) erwünschtenfalls die Probe in einem vorgegebenen oder als Ergebnis einer Vorbestimmung ermittelten Verhältnis mit Wasser verdünnt,

- d) den Gehalt an Tensiden durch selektive Adsorption, elektrochemisch, chromatographisch, durch Spaltung in flüchtige Verbindungen, Ausstrippen dieser flüchtigen Verbindungen und deren Detektion, oder durch Zugabe eines Reagenzes, das die Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung proportional zum Gehalt an Tensiden ändert, und Messung der Änderung dieser Wechselwirkung bestimmt,
- e) das Ergebnis der Bestimmung auf einem Datenträger speichert und/oder als Basis für weitere Berechnungen heranzieht und/oder das Ergebnis der Bestimmung oder der weiteren Berechnungen an einen entfernten Ort überträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Prozeßlösung eine Reinigungslösung oder eine Eisenphosphatlösung darstellt.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) nach einem vorgegebenen Zeitintervall wiederholt.
4. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis c) nach um so kürzeren Zeitintervallen wiederholt, je stärker sich die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen unterscheiden.
5. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilschritte a) bis e) aufgrund einer externen Anforderung ausführt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man nach einem vorgegebenen Zeitintervall oder nach einer vorgegebenen Anzahl von Bestimmungen oder aufgrund einer externen Anforderung durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Kontrollmessung einer oder mehrerer Standardlösungen die Funktionsfähigkeit der verwendeten Meßeinrichtung überprüft, wenn die Ergebnisse zweier aufeinanderfolgender Bestimmungen um einen vorgegebenen Betrag differieren.
8. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung die zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Kontrollmessung erfolgten Bestimmungen des Gehaltes an Tensiden mit einem Statuskennzeichen versieht, das die Zuverlässigkeit dieser Bestimmungen des Gehaltes an Tensiden kennzeichnet.
9. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man je nach Ergebnis der Überprüfung der verwendeten Meßeinrichtung mit der automatischen Bestimmung des Gehaltes an Tensiden fortfährt und/oder eine oder mehrere der folgenden Aktionen durchführt:
Analyse festgestellter Abweichungen, Korrektur der Meßeinrichtung, Beenden der Bestimmungen des Gehaltes an Tensiden, Senden einer Statusmeldung oder eines Alarmsignals an ein übergeordnetes Prozeßsteuersystem oder an eine Überwachungseinrichtung.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Tensiden um nichtionische Tenside handelt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt d) ein Reagenz zugibt,

das die Wechselwirkung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung proportional zum Gehalt an nichtionischen Tensiden ändert, und die Änderung dieser Wechselwirkung mißt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Reagenz um einen Komplex zweier Substanzen A und B handelt, wobei die nichtionischen Tenside die Substanz B aus dem Komplex mit der Substanz A verdrängen und sich hierbei Farbe oder Fluoreszenzeigenschaften der Substanz B ändern.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Reagenz um eine Substanz handelt, die mit anionischen Tensiden einen Komplex bildet, der andere Farb- oder Fluoreszenzeigenschaften aufweist als das freie Reagenz.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt d) ein Reagenz zugibt, das mit nichtionischen Tensiden einen in ein nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel extrahierbaren Komplex bildet, nach Zugabe des Reagenzes die Probe mit dem organischen Lösungsmittel extrahiert, eine Phasentrennung in eine wässrige und eine organische Phase durchführt und die Wechselwirkung der organischen Phase mit elektromagnetischer Strahlung mißt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Phasentrennung die organische Phase von der wäßrigen Phase abtrennt.

16. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als nicht in jedem Verhältnis mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel ein halogenhaltiges Lösungsmittel mit einer Dichte höher als Wasser verwendet.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reagenz ein Mittel zugibt, das in der organischen Phase mit dem nichtionischen Tensid eine Farbreaktion eingeht, und daß man als Wechselwirkung der organischen Phase mit elektromagnetischer Strahlung die Lichtabsorption bei einer vorgegebenen Wellenlänge mißt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbreagenz Tetrabromophenolphthaleinethylester verwendet und die wäßrige Prozeßlösung mit einem Puffersystem für den pH-Wert 7 versetzt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Messung der Lichtabsorption im Teilschritt g) bei einer Wellenlänge von 610 nm durchführt.

20. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gehalt an nichtionischen Tensiden chromatographisch bestimmt.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Probe erwünschtenfalls Öle und Fette mit Hilfe eines Absorptionsmittels entfernt, gegebenenfalls vorhandene ionische Tenside mit einer Anionen- und/oder Kationenaustauschersäule entfernt und die Änderung des Brechungsindex der von ionischen Tensiden befreiten, die Austauschersäule verlassenden Lösung mißt.

22. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die nichtionischen Tenside mit Halogenwasserstoff unter Bildung von flüchtigen Alkylhalogeniden spaltet, die flüchtigen Alkylhalogenide ausstript und detektiert.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprü-

che 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Tensiden um anionische Tenside handelt, deren Gehalt man im Teilschritt d) elektrochemisch bestimmt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert der Probe auf einen Bereich zwischen 3 und 4 einstellt, die Probe mit einem Titrationsreagenz in Gegenwart einer ionenempfindlichen Membranelektrode titriert und die Änderung des Elektrodenpotentials mißt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man die Probe mit einem Alkohol mit 1 bis 3 C-Atomen versetzt.

26. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 24 und 25, dadurch gekennzeichnet, daß man als Titrationsreagenz 1,3-Didecyl-2-methylimidazoliumchlorid verwendet.

27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Tensiden um kationische Tenside handelt, deren Gehalt man im Teilschritt d) elektrochemisch bestimmt.

28. Verfahren nach Anspruch 23 oder Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß man der Probe eine vorbestimmte Menge an Na-Dodecylsulfat zugibt, die Probe mit Hyamin (N-Benzyl-N,N-dimethyl-N-4(1.1.3.3.-tetramethyl-butyl)-phenoxyethoxyethylammoniumchlorid) titriert und den Titrationsendpunkt mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode bestimmt.

29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tenside an der Oberfläche eines Schwingquarzes adsorbiert und die Änderung der Schwingungsfrequenz des Schwingquarzes mißt.

30. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tenside selektiv an der Oberfläche einer Glasfaser adsorbiert und die Änderung der Lichtbrechung an der Glasfaseroberfläche detektiert.

31. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß man als wäßrige Prozeßlösung eine Reinigerlösung verwendet und daß man bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestwertes des Gehaltes an nichtionischen, anionischen oder kationischen Tensiden oder auf Anforderung eine Einrichtung aktiviert, die eine oder mehrere Ergänzungskomponenten in die Reinigerlösung dosiert.

32. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß man die Füllstände und/oder den Verbrauch der verwendeten Reagenzien automatisch überwacht und bei Unterschreiten eines vorgegebenen Mindestfüllstandes eine Warnmeldung ausgibt.

33. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ergebnisse der Bestimmungen und/oder der Kontrollmessungen und/oder der Kalibrierungen und/oder die Statussignale kontinuierlich oder in vorgegebenen Zeitabständen und/oder auf Anforderung an einen von dem Ort der Bestimmung unterschiedlichen Ort überträgt.

- Leerseite -

COPY

- 1 -

**"Automatic monitoring and control of the surfactant
content in aqueous process solutions"**

This invention relates to a method for the automatic monitoring and control of aqueous process solutions containing nonionic, anionic and/or cationic surfactants. Examples of such process solutions are lyes for the large-scale washing of textiles, cleaning baths for hard surfaces and surfactant-containing iron phosphating solutions. The method is designed in particular for technical process solutions in the metalworking industry, such as in car manufacture. It makes it possible to monitor automatically the functional capacity, as characterised by the parameter "surfactant content", of the process solution and, if necessary, to supplement the process solution automatically or by external request, or to introduce other bath maintenance measures. The method is in particular so designed that the results of the surfactant determinations are transmitted to a location removed from the process solution. In addition, it is possible to intervene in the automatic measurement procedure from a location removed from the process solution or to initiate repeat metering or other bath maintenance measures. The "location removed from the process solution" may lie, for example, in a higher-level process control system, in a control room of the works in which the process solution is located, or else at a point outside the works.

The cleaning of metal parts prior to the processing thereof represents a conventional requirement in the metal-working industry. The metal parts may be contaminated, for example, with pigment soil, dust, metal abrasion, corrosion preventing oils, coolants or mould release agents. Prior to the processing, such as in particular prior to an anti-corrosion treatment (e.g. phosphating, chromating, anodising, reaction with complex fluorides etc.), or prior to a painting, such impurities must be removed by means of a suitable cleaner solution. Spraying, dipping or combined processes are considered for this. If surfactant-containing aqueous process solutions are used for the cleaning, which additionally contain phosphoric acid, a so-called non-film-forming phosphating is carried out simultaneously along with the cleaning. The cleaned metal parts are in so-doing coated simultaneously with a corrosion-proofing amorphous phosphate and/or oxide layer. Processes of this type are used widely in the metal-working industry as combined cleaning and corrosion-proofing processes. When applied to iron-containing materials, they are termed "iron phosphating".

Non-phosphating industrial cleaners in the metal-working industry are, as a rule, alkaline (pH values about 7 and above, for example from 9 to 12). The basic components are alkalis (alkali metal hydroxides, carbonates, silicates, phosphates, borates), as well as, for the present purposes nonionic, anionic and/or cationic surfactants. The cleaners frequently
5 contain as additional auxiliary components complexing agents (gluconates, polyphosphates, salts of aminocarboxylic acids, such as ethylenediamine tetraacetate or nitrilotriacetate, salts of phosphonic acids, such as salts of hydroxyethane diphosphonic acid, phosphono-butane tricarboxylic acid, or other phosphonic or phosphonocarboxylic acids), anti-corrosive agents, such as salts of carboxylic acids having 6 to 12 carbon atoms, alkanolamines, and foam
10 inhibitors, such as end group-capped alkoxyates of alcohols having 6 to 16 carbon atoms in the alkyl radical. If the cleaner baths do not contain any anionic surfactants, cationic surfactants may be used. The cleaners may in addition contain both nonionic and ionic surfactants.

The cleaners generally contain as nonionic surfactants ethoxylates, propoxylates and/or
15 ethoxylates/propoxylates of alcohols or alkylamines having 6 to 16 carbon atoms in the alkyl radical, which may also be end group-capped. Alkyl sulfates, fatty alcohol ether sulfates and alkyl sulfonates are widely used as anionic surfactants. Alkylbenzene sulfonates are still encountered, but are disadvantageous in environmental terms. There are considered as cationic surfactants, in particular cationic alkyl ammonium compounds having at least one
20 alkyl radical of 8 or more carbon atoms.

It is known in the prior art to determine manually the nonionic surfactants in aqueous process solutions, such as in cleaner baths, by means of a color indicator. The conventional procedure in this case is to add to a sample taken from the process solution a reagent which forms a color complex with nonionic surfactants. Such color complex is preferably extracted
25 into an organic solvent not miscible in all proportions with water and the light absorption thereof then determined photometrically at a particular wavelength. Tetrabromophenolphthalein ethyl ester, for example, may be used as the reagent for forming the color complex. Prior to the extraction into an organic solvent, preferably into a chlorinated hydrocarbon, the process solution is in this case mixed with a buffer system
30 having a pH of 7.

It is further known to determine nonionic surfactants in the presence of ionic surfactants. The ionic surfactants are here separated from the sample by ion exchangers. The nonionic surfactants not bound in the ion exchanger are determined from the refractive index of the process solution leaving the exchanger column.

- 5 Anionic and cationic surfactants in aqueous process solutions may be detected, for example, by titration with Hyamin®1622 (= N-benzyl-N,N-dimethyl-N-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)phenoxyethoxyethylammonium chloride) and potentiometric end-point determination. For this, the sample is mixed with a known quantity of Na-dodecyl sulfate, titration with Hyamin is carried out and the end point of the titration is determined using an
10 ion-sensitive electrode.

Alternatively, anionic surfactants may also be determined by titration with 1,3-didecyl-2-methylimidazolium chloride. An electrode having an ion-sensitive membrane is used as detector. The electrode potential depends on the concentration of the test ions in the process solution.

- 15 Depending on the outcome of this surfactant determination involving the deployment of personnel, the operating personnel of the plant supplement the process solution with one or more supplementary components. The procedure thus makes it necessary for operating personnel to be in attendance at the plant site at least during the periods of the surfactant determination. The procedure is personnel-intensive, therefore, in particular in multi-shift
20 operation. The documenting of the results for quality control and quality assurance purposes entails additional expenditure.

- Conversely, an object of the present invention is to automate and document the monitoring of process solutions by surfactant determination in such a way that at least the results of the surfactant determination are stored on a data carrier and/or outputted. Preferably the
25 measuring equipment used is itself to be checked and calibrated and an alarm message transmitted to a remote point in the event of a malfunction. Furthermore, it should preferably be possible to check the functional capacity of the measuring equipment and the measuring results from a remote point. It should also be possible to intervene in the measurement

procedure and in the maintenance measures for the process solutions from a remote point. The number of personnel deployed on the monitoring and the control of the process solutions is to be reduced by the desired remote control.

- This problem is solved by a method for the automatic monitoring and control of the content of surfactants of an aqueous process solution, wherein, under program control:
- 5 (a) a sample having a predetermined volume is taken from the aqueous process solution;
 - (b) if required, the sample is freed of solids;
 - (c) if required, the sample is diluted with water in a pre-set ratio or one determined as the result of a prior determination;
 - 10 (d) the content of surfactants is determined by selective adsorption, electrochemically, chromatographically, by splitting into volatile compounds, stripping out of such volatile compounds and detection thereof, or by addition of a reagent which varies the interaction of the sample with electromagnetic radiation in proportion to the content of surfactants, and measurement of the variation of such interaction;
 - 15 and
 - (e) the outcome of the determination is stored on a data carrier and/or used as a basis for further calculations and/or the outcome of the determination or of the further calculations is transmitted to a remote location.

For present purposes, an aqueous process solution is, in particular, a cleaning solution for
20 hard surfaces, in particular for metal surfaces, or an iron phosphating solution. Process solutions of this type are known diversely in the prior art and are widely used in the metal-working industry.

The sample volume taken in (a) may be programmed permanently into the control section of the measuring equipment to be used for the method. Preferably, the size of the sample
25 volume may be varied from a remote point. The control program may further be created in such a way that it makes the sample volume to be used dependent on the outcome of a previous measurement. For example, a correspondingly greater sample volume may be selected, the smaller is the surfactant content of the process solution. The accuracy of the surfactant determination may be optimized in this way.

When reference is made to a "remote location" in the context of the method according to the present invention, there is meant a location which is not located in direct or at least in visual contact with the process solution. The remote location may, for example, be a central process control system which, as part of an overall process for the surface treatment of the metal parts, monitors and controls a cleaner bath as a subsidiary function. The "remote location" may also be a central control room, from which the overall process is monitored and controlled and which is, for example, located in a different room to the process solution. There is also to be regarded as a "remote location", however, a point outside the works in which the process solution is located. It becomes possible in this way for the process solution to be monitored and controlled by specialists who are stationed outside the works in which the latter is located. In this way, it is necessary far less frequently for specialist personnel to be stationed at the location of the process solution.

Suitable data lines, with which the results of the surfactant determinations, as well as control commands, may be transmitted, are known.

Between the taking of the sample and the actual measurement, it may be desirable to free the sample of solids in the optional step (b). This is not necessary in the case of a process solution loaded only slightly with solids. If the solids content is excessively high, however, valves of the measurement equipment may become clogged and sensors become dirty. It is recommended, therefore, that solids be removed from the sample. This may take place automatically by filtration or alternatively by use of a cyclone or a centrifuge.

In (c), the sample is, if required, diluted with water in a pre-set ratio or one established as the result of a predetermination. In (d) the content of surfactants is determined by various methods which will be explained in detail below.

The outcome of the determination may then be stored on a data carrier in step (e). Additionally or alternatively thereto, it may be used as the basis for further calculations. In addition, the outcome of the determination or the outcome of the further calculations may be transmitted to a remote location and stored once again on a data carrier and/or outputted there. By "outputting of the outcome of the determination" is meant that the latter is either

forwarded to a higher-level process control system or displayed on a screen so as to be discernible to a human or printed out. The location of the display or the outputting of the outcome may be the "remote location" indicated above. It is preferable that the results of the individual determinations are stored on a data carrier at least for a pre-set time interval, so
5 that they may then be evaluated, for example for quality assurance purposes. The results of the surfactant determinations do not, however, have to be outputted directly as such or stored on data carriers. Instead they may also be utilized directly as a basis for further calculations, wherein the results of these further calculations are displayed or stored. For example, instead
10 of the respective current surfactant content, the trend in the surfactant concentration and/or the relative change thereof may be displayed. Or the current surfactant contents are converted into "% of the target content".

In the simplest case, the method according to the present invention operates in such a way that (a) to (e) are repeated according to a pre-set time interval. The pre-set time interval is determined by the requirements of the operator of the process solution and may include any
15 time interval from a few minutes to several days. For a quality control, it is preferable that the pre-set time intervals lie, for example, between 5 minutes and 2 hours. For example, a measurement may be carried out every 15 minutes.

The method according to the present invention may, however, also be carried out in such a way that (a) to (e) are repeated after time intervals which become progressively shorter the
20 more the results of two successive determinations differ from one another. The control system for the method according to the present invention may therefore itself decide whether the time intervals between the individual determinations are to be shortened or lengthened. It is naturally necessary to pre-set in the control system the instruction as to what time intervals are to be selected for what differences between the results of successive
25 determinations.

In addition, the method according to the present invention may be carried out in such a way that (a) to (e) are performed at any time on the basis of an external request. In this way, for example, an immediate monitoring of the surfactant content of the process solution may be undertaken if quality problems are detected in successive steps. The measurement of the

surfactant content may therefore be time-controlled (according to fixed time intervals) or event-controlled (in the event of changes detected or by external requests).

Preferably, the method according to the present invention is carried out in such a way that the measuring equipment used is itself monitored and if necessary re-calibrated. It may be
5 provided in this connection that, after a pre-set time interval or after a pre-set number of determinations or on the basis of an external request, the functional capacity of the measuring equipment used is checked by control measurements of one or more standard solutions. A standard process solution having known surfactant content is measured for the checking. This checking is closest to reality if there is used as the standard solution a standard process
10 solution whose composition approximates as closely as possible to the process solution to be checked.

In the method according to the present invention it may also be provided that the functional capacity of the measuring equipment is checked by the check measurement of one or more standard solutions if the results of two successive measurements differ by a pre-set amount.
15 In this way it may be distinguished whether differences discovered in the surfactant content of the process solution are real and require bath maintenance measures or whether they are caused by a fault in the measurement system.

Depending on the outcome of the checking of the measuring equipment used, the determinations of the surfactant content which have been conducted between the current and
20 the preceding control measurements may be provided with a status code which indicates the reliability of said determinations. If, for example, successive control measurements for the checking of the measuring equipment used have shown that the latter is operating correctly, the determinations of the surfactant content may be provided with a status code "in order". If the results of the control measurements differ by a pre-set minimum amount, the
25 determinations of the surfactant content which have been conducted in the meantime may, for example, be provided with the status code "doubtful".

In addition it may be provided that, depending on the outcome of the checking of the measuring equipment used, the automatic determination of the surfactant content is continued

and/or one or more of the following steps is carried out: analysis of differences discovered, correction of the measuring equipment, termination of the determination of the surfactant content, sending of a status message or an alarm signal to a higher-level process control system or a monitoring unit, i.e. at a remote location. The measuring equipment may
5 therefore, if required, itself decide according to pre-set criteria whether it has sufficient functional capacity that the determinations of the surfactant content may be continued, or whether differences are detected which make manual intervention necessary.

The method may further be so designed that the surfactants whose content in the process solution is to be determined are nonionic surfactants. The procedure to be adopted for the
10 determination thereof may be such that a reagent is added in (d) which varies, in proportion to the content of nonionic surfactants, the interaction of the sample with electromagnetic radiation, and measures the variation of such interaction.

For example, the reagent may be a complex of two substances A and B, wherein the nonionic surfactants displace substance B from the complex with substance A and in so doing the color
15 or fluorescence properties of substance B change. For example, substance B may be a fluorescent substance or a dye which is able to complex with, for example, dextrans or starch as an example of a substance A. As a component of the complex, substance B has particular color or fluorescence properties. If it is displaced from the complex, such properties change. By measuring the light absorption or the fluorescent radiation, it may be
20 detected what portion of substance B is not complexed with A. Substance A is here selected in such a way that, on the addition of nonionic surfactants, substance B is displaced from the complex and a complex with the nonionic surfactants is formed instead. The quantity of substance B displaced from the complex with A is then proportional to the quantity of nonionic surfactants added. The quantity of nonionic surfactants added may be deduced from
25 the change in the light absorption or the fluorescence, such change being caused by the amount of B liberated.

For example, there may be used as reagent a salt of a cationic dye with tetraphenylborate anions. Nonionic surfactants may displace the dye from the salt after they have been converted into a cationic complex with barium by the addition of barium ions. This method

of converting nonionic surfactants into cationically charged complexes and thereby making them accessible to reactions which respond to cations is also described in the literature as the "activation" of nonionic surfactants. The method is described, for example, in Vytras K, Dvorakova V and Zeeman I (1989) Analyst 114, p. 1435 ff. The amount of the cationic dye
5 liberated from the reagent is proportional to the amount of the nonionic surfactants present. If the absorption spectrum of the dye changes during the liberation, the amount of dye liberated may be determined by the photometric measurement of a suitable absorption band.

Such method of determination may be simplified if there is used as reagent a salt of a cationic dye which is soluble only in an organic solvent immiscible with water, while the
10 liberated dye itself is water-soluble and leads to a coloration of the aqueous phase. The reverse procedure is naturally also possible: a water-soluble salt of an organic dye is used, wherein the liberated dye is soluble only in an organic phase. By liberation of the dye in exchange for the nonionic surfactants and extraction of the liberated dye into the respective other phase, it may be determined photometrically in the latter in a simple manner.

15 Such method of determination is also suitable for the determination of cationic surfactants. Since the latter are already positively charged, the "activation" with barium cations described above is superfluous.

In addition the reagent may be a substance which forms a complex with the anionic surfactants themselves, which has different color or fluorescence properties to the free
20 reagent. For example, the reagent may be colorless in the visible region, while the complex thereof with nonionic surfactants absorbs electromagnetic radiation in the visible region, i.e. has a color. Or the maximum of the light absorption, i.e. the color, of the uncombined reagent differs from that of the complex with the nonionic surfactants. The reagent may also, however, show particular fluorescence properties which vary during the complex formation
25 with the nonionic surfactants. For example, the free reagent may fluoresce, while the complex formation with the nonionic surfactants quenches the fluorescence. In all cases it is possible, by measuring the light absorption to be pre-set or the fluorescent radiation, to determine the concentration of the complex of reagent and nonionic surfactants and hence the concentration of the nonionic surfactants themselves.

- Preferably there is added in (d) a reagent which forms a complex with the nonionic surfactants which may be extracted into an organic solvent not miscible in all proportions with water. Thereafter, an extraction of the complex consisting of nonionic surfactants and added reagent into the organic solvent not miscible in all proportions with water is carried
- 5 out. This may take place by intensive mixing of the two phases, for example by shaking or preferably by stirring. The mixing of the two phases is terminated after the extraction, so that a phase separation into an aqueous and an organic phase occurs. If required the completeness of the phase separation may be checked by suitable methods, such as determination of the electrical conductivity or measurement of the clouding by light absorption or light scatter.
- 10 This is followed by the actual measurement of the content of nonionic surfactants. For this, the organic phase, which contains the complex consisting of nonionic surfactants and added reagent, is exposed to an electromagnetic radiation which may interact with the complex dissolved in the organic phase. For example, there may be used as electromagnetic radiation visible or ultraviolet radiation whose absorption by the complex consisting of nonionic
- 15 surfactants and added reagent is determined. It is also possible, however, for a reagent to be used whose complex with the nonionic surfactants produces a characteristic signal during nuclear resonance or electron spin resonance measurements. The signal strength, expressed as the weakening of an electromagnetic vibration in the corresponding frequency band (absorption), may be correlated with the concentration of the complex. Instead of absorption
- 20 effects, emission effects may also be utilized to determine the concentration. For example, a reagent may be selected whose complex with nonionic surfactants in the organic solvent absorbs electromagnetic radiation of a particular wavelength and emits in turn electromagnetic radiation of a greater wavelength whose intensity is measured. An example of this is the measurement of the fluorescent radiation during the irradiation of the sample
- 25 with visible or ultraviolet light.

The interaction of the organic phase with electromagnetic radiation may in principle take place directly after completion of the phase separation in the same vessel in which the phase separation is carried out. Depending on the method of measurement used to determine the interaction of the organic phase with electromagnetic radiation, it is, however, preferable to

30 draw off the organic phase or a part thereof and to feed it to the actual measuring equipment

along a line. It is in particular possible in this way to provide suitable cells for the measurement. Accordingly a preferred embodiment of the present invention involves, after (f), separating the organic phase from the aqueous phase and feeding it to the measuring equipment. Such separation of the organic phase is particularly recommended if the organic solvent not miscible in all proportions with water is a halogen-containing solvent with a density higher than water. After carrying out the phase separation, the organic phase is then located in the bottom part of the vessel and may be drawn off downwards.

As examples of halogen-containing solvents there are considered dichloromethane or higher-boiling halogenated hydrocarbons, in particular chlorinated or fluorinated hydrocarbons, such as trichlorotrifluoroethane. Such solvents must be disposed of after use in accordance with the local statutory provisions. As this may be expensive, there is the possibility of preparing the used solvent again, for example by treatment with activated carbon and/or by distillation, and re-using it for the measurement process.

In a preferred embodiment of the present invention, there is added as reagent an agent which undergoes a color reaction with the nonionic surfactant in the organic phase. The interaction of the organic phase with electromagnetic radiation may be measured as the light absorption at a pre-set wavelength. A conventional photometer is suitable for this purpose. For example, tetrabromophenolphthalein ethyl ester may be used as color reagent. In this case, the sample of the aqueous process solution must be mixed with a buffer system having a pH of about 7. Such a buffer system may, for example, be an aqueous process solution of dihydrogenphosphates and hydrogenphosphates. A procedure is adopted here such that the amount of the buffer solution is substantially greater than the sample amount of the surfactant-containing process solution.

If tetrabromophenolphthalein ethyl ester is used as color reagent, the measurement of the light absorption in (g) is preferably carried out at a wavelength of 610 nm.

In the preferred embodiment of the use of 3,3,5,5-tetrabromophenolphthalein ethyl ester as color reagent the determination of the content of nonionic surfactants may take place as follows:

an indicator solution is prepared which contains 100 mg of 3,3,5,5-tetrabromophenolphthalein ethyl ester in 100 ml of ethanol. In addition, a buffer solution is prepared by mixing 200 ml of a commercial buffer solution having a pH of 7 (potassium dihydrogenphosphate/disodium hydrogenphosphate) and 500 ml of a 3.0 M potassium chloride solution with 1 000 ml of
5 water.

For the carrying out of the determination, 18 ml of the buffer solution is placed in a suitable vessel. 50 μ l of the sample solution is then added. The combined solutions are stirred for about 3 minutes and 20 ml of dichloro-methane is then added. The vessel contents are then mixed vigorously for about 1 minute. The phase separation is then awaited, which may
10 require, for example, 20 minutes. Thereafter, the organic phase is removed and measured in a photometer at a wavelength of 610 nm. A 10 mm cell, for example, is suitable as the analysis cell. The surfactant content of the sample solution is determined by means of a calibration curve.

If the surfactant content is low to a degree such that the determination is unreliable, the
15 volume of the sample used for the measurement may be increased. If the surfactant content is high to a degree such that a light absorption of more than 0.9 occurs, it is recommended that the sample be diluted prior to the measurement.

Irrespective of the method selected, a correlation between the strength of the test signal and the concentration of the surfactants must be obtained, by a prior calibration with surfactant
20 solutions of known concentration, and stored. If the light absorption is measured, the calibration may also take place by means of suitable colored glasses. As an alternative to a prior calibration, conclusions may be drawn on the surfactant content of the sample by the addition of surfactant/reagent complex in known concentration or by multiple topping up and renewed measurement of the interaction with electromagnetic radiation.

25

As an alternative to a determination of the interaction with electromagnetic radiation of a reagent combined with the nonionic surfactant or displaced from a complex by the latter, the content of nonionic surfactants may be determined chromatographically. For this any oils and fats present are preferably removed from the sample at the outset. This may be carried out,

for example, using an absorbent. Thereafter, the sample, which optionally contains ionic surfactants, is passed to an anion and/or cation exchange column, which preferably resembles in its layout a column for high-pressure liquid chromatography. The concentration of the nonionic surfactants in the solution freed of the ionic surfactants, which solution leaves the
5 exchange column, is preferably determined by means of the refractive index. The quantitative evaluation is preferably conducted here by the method of the external standard. The measurement takes place by a comparison with pure solvent from the comparison cell and solvent containing material for analysis from the test cell of the detector. Water or a water-methanol mixture are considered as solvents.

- 10 Prior to commencement of a measurement series, a HPLC-type ion exchange system must be calibrated and the comparison cell of the detector rinsed with the solvent for 20 minutes. Solutions having varying concentrations of the non-ionic surfactants to be determined are used for the calibration. Calibration and sample solutions must be degassed in an ultrasonic bath, for example, for 5 minutes prior to injection into the HPLC-type system. Such
15 degassing is important on account of the sensitivity of the refractive index detection to different solvent qualities.

If the sample solution is mixed with methanol prior to the application to the HPLC-type ion exchange column, insoluble salts may precipitate out. The latter must be filtered off through a microfilter prior to the feeding of the sample into the HPLC-type system.

- 20 This method is known for the off-line determination of unsulfonated portions in organic sulfates or sulfonates (DIN EN 8799).

- In addition, the following procedure is suitable for the determination of the nonionic surfactants: the nonionic surfactants are cleaved using hydrogen halide, preferably using hydrogen iodide, with the formation of volatile alkyl halides, preferably of alkyl iodides. The
25 volatile alkyl halides are stripped out by the injection of a gas current into the sample and are detected in a suitable detector. For example, an "Electron Capture Detector" is suitable for this purpose. This method is known as a laboratory method for characterising fatty alcohol ethoxylates (DGF Einheitsmethode H-III 17 (1994)).

The surfactants may also be anionic surfactants. The content thereof in the sample solution is preferably determined electrochemically in (d). For this, the anionic surfactants are titrated with suitable reagents, the titration being monitored by the variation of the electric potential of a suitable test electrode.

- 5 For example, a procedure may be adopted here such that the pH of the sample is set to between 3 and 4, preferably to about 3.5, the sample is titrated with a titration reagent in the presence of an ion-sensitive membrane electrode and the variation in the electrode potential is measured. The sensitivity of this method can be increased by the sample being mixed with an alcohol having 1 to 3 carbon atoms, preferably with methanol. As titration reagent, 1,3-
10 didecyl-2-methylimidazolium chloride is preferred. An ion-sensitive membrane electrode, preferably having a PVC membrane serves as test electrode. Such an electrode is known as a "high sense electrode". A silver electrode is preferably used as reference electrode. The potential formation takes place by an as specific interaction as possible between the ion carrier contained in the PVC membrane and the ions that are to be determined in the test
15 solution. Such interaction leads in an equilibrium reaction to a transference of the test ions out of the test solution into the membrane and hence to the formation of an electric potential difference at the test solution/membrane phase boundary. Such potential difference may be measured potentiometrically (without current) against a reference electrode. The degree of the ion transfer out of the test solution into the membrane is concentration-dependent. The
20 relationship between the test ion concentration and the electric potential may be described theoretically by the Nernst equation. Because of possible disturbance, it is preferable, however, to establish the relationship between electrode potential and test ion concentration by calibration using comparison solutions.

- In addition to anionic surfactants, cationic surfactants may also be determined in the process
25 solution to be monitored. A method may be used for this which is also suitable for determining anionic surfactants. In this method also the determination takes place electrochemically: a predetermined quantity of Na-dodecyl sulfate is added to the sample, the sample is titrated with Hyamin (N-benzyl-N,N-dimethyl-N-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxyethoxyethyl ammonium chloride) and the titration end product is
30 determined using an electrode sensitive to ionic surfactants.

In addition to the methods mentioned above, methods are suitable for determining surfactants in which the surfactants are absorbed on suitable surfaces and effects which are attributable to the covering of the surfaces with the surfactants are measured. Since the covering of the surfaces with the surfactants may be assumed to be proportional to the surfactant content
5 below the saturation limit, it is possible after suitable calibration to draw conclusions as to the surfactant content of the sample solution from the changes in properties of the surfactant-covered surfaces.

For example, the surfactants may be absorbed at the surface of an oscillator crystal and the variation in the oscillation frequency of the oscillator crystal measured. A further method
10 involves absorbing the surfactants at the, optionally suitably pre-treated, surface of a light guide. This leads to a variation in the refractive index on the passage of light out of the light guide into the surrounding medium, which variation becomes noticeable in the conductivity of the light guide for light. Depending on the refractive index, the light in the light guide is attenuated in varying degrees or, in the event of loss of total reflection at the light guide end,
15 no longer appears at all. The degree of covering of the light guide surface with surfactants, and hence the surfactant content in the surrounding medium, may be determined by comparing the light intensity exiting at the end of the light guide with that fed in at the beginning. The collapse of the total reflection occurs at a particular threshold value of the surfactant content, which may likewise be utilized to characterise the surfactant content of
20 the process solution.


The method according to the present invention is applicable to any process solutions. It is particularly designed for process solutions in the metal-working industry, for example in car manufacture. For example, the aqueous process solution may be a cleaner solution. Such cleaner solutions are used, for example, for the cleaning of car bodies prior to phosphatizing.
25 For the monitoring and the control of such a cleaner solution, it may be provided that, on falling short of a pre-set minimum value for the content of surfactants or in response to an external request, a device is activated which meters one or more supplementary components into the cleaner solution. A supplementary component is considered, for example, to be a supplementary solution which contains all of the active substances of the cleaner solution in
30 the correct quantitative ratio. The supplementary solution may therefore contain, in addition

to the checked surfactants, further active substances of the cleaner solution, such as further surfactants, builder substances, alkalis, complexing agents and corrosion inhibitors. Alternatively to this, the supplementary solution may contain only the surfactants, while the other active agents of the cleaner solution are repeat-metered at a clock pulse or under
5 throughput control, if necessary according to separate specifications.

In this connection, the size of the added portion itself or, in the case of exactly pre-set added portions, the time intervals between the individual additions may be varied. This may take place, for example, by means of metering pumps or else be weight-controlled. In the method according to the present invention, it is therefore provided, on the one hand, that, in the
10 event of particular deviations from the target value (in particular if the functional capacity of the measuring equipment has been determined by the check measurements), a particular quantity of supplementary component is repeat-metered into the process solution. On the other hand, such subsequent metering may also, however, be undertaken in response to an external request, for example from a remote location, irrespective of the current content of
15 surfactants.

In a further embodiment of the present invention, the process solution is supplemented as a function of throughput with a pre-set amount of supplementary component per unit put through. For example, it may be determined for a cleaning bath for car bodies what amount of supplementary component is added per cleaned body. The monitoring according to the
20 present invention of the surfactant content or of the interruption of the basic metering then serves to monitor and to document the success of such pre-set addition, and also to achieve by additional result-dependent fine metering a more constant mode of operation of the cleaning bath. In this way, quality fluctuations are reduced.

Preferably the measurement system used in the method according to the present invention is
25 designed so that it checks automatically the filling levels and/or the consumption of the reagents used (color or fluorescence reagent, titrating solution, standard and test solutions, solvents, buffer solution or ancillary solutions) and issues a warning message if a pre-set minimum filling level is not met. The measuring equipment may thereby be prevented from becoming incapable of functioning because it lacks the required chemicals. The checking of



the filling levels may take place by known methods. For example, the vessels containing the chemicals may stand on a balance which records the respective weight of the chemicals. Or a float is introduced. Alternatively a minimum filling level may be checked by a conductivity electrode which is immersed in the vessel containing the chemical. The warning message to
5 be emitted by the measuring equipment is preferably transmitted to the remote location, so that the relevant measures may be initiated from there. In general, it is preferably provided in the method according to the present invention that the results of the determinations and/or of the check measurements and/or of the calibrations and/or the status signals are transmitted continuously or at pre-set time intervals and/or on request to a remote location. In this way
10 checking personnel who do not have to be present at the location of the process solution are informed regularly of the current surfactant content thereof. Depending on the outcome of the determinations and the check measurements, corrective measures required may be undertaken either automatically via a process control system or by manual intervention.

The method according to the present invention naturally pre-supposes that the corresponding
15 equipment is available. The latter comprises a controller, preferably a computerized controller, which controls the measuring sequence on a time- or event-dependent basis. It must in addition comprise the requisite reagent vessels, tubes, valves, metering and measuring devices etc. for controlling and measuring the sample flows. The items of equipment must be suited to the intended use, for example be made of stainless steel and/or
20 of plastics material. The control electronics of the measuring equipment should comprise a corresponding input-output interface, in order to be able to communicate with a remote location.

The method according to the present invention makes it possible on the one hand to check the surfactant content of process solutions on site and to initiate pre-set corrective measures without manual intervention. Process safety is enhanced in this way and a constantly reliable
25 process result achieved. Departures from the target values may be detected promptly and corrected automatically or manually before the process result is affected. On the other hand, the test data are preferably transmitted to a remote location, so that operating or supervisory personnel are also informed regularly of the state of the process solution if they are not located in the immediate vicinity thereof. The staffing costs for the monitoring and control
30 of the process solution may be reduced considerably in this way. The requirements of a

modern quality assurance system are met by the documenting of the data collected in the method according to the present invention. The chemical consumption may be documented and optimized.

Claims:

1. A method for the automatic monitoring and control of the content of surfactants of an aqueous process solution, wherein, under program control:
 - (a) a sample having a predetermined volume is taken from the aqueous process solution;
 - (b) if required, the sample is freed of solids;
 - (c) if required, the sample is diluted with water in a pre-set ratio or one determined as the result of a prior determination;
 - (d) the content of surfactants is determined by selective adsorption, electrochemically, chromatographically, by splitting into volatile compounds, stripping out of such volatile compounds and detection thereof, or by addition of a reagent which varies the interaction of the sample with electromagnetic radiation in proportion to the content of surfactants, and measurement of the variation of such interaction;and
 - (e) the outcome of the determination is stored on a data carrier and/or used as a basis for further calculations and/or the outcome of the determination or of the further calculations is transmitted to a remote location.
2. A method as claimed in claim 1 wherein the aqueous process solution is a cleaning solution or an iron phosphating solution.
3. A method as claimed in one or both of claims 1 and 2 wherein (a) to (e) are repeated after a pre-set time interval.
4. A method as claimed in one or both of claims 1 and 2 wherein (a) to (e) are repeated after time intervals which become progressively shorter the more the results of two successive determinations differ from one another.
5. A method as claimed in one or both of claims 1 and 2 wherein (a) to (e) are executed on the basis of an external request.

6. A method as claimed in one or more of claims 1 to 5 wherein, after a pre-set time interval or after a pre-set number of determinations or on the basis of an external request, the functional capacity of the measuring equipment used is checked by control measurement of one or more standard solutions.
- 5 7. A method as claimed in one or more of claims 1 to 5 wherein the functional capacity of the measuring equipment used is checked by control measurement of one or more standard solutions if the results of two successive determinations differ by a pre-set amount.
- 10 8. A method as claimed in one or both of claims 6 and 7 wherein, depending on the outcome of the checking of the measuring equipment used, the determinations of the content of surfactants that have taken place between the current and the preceding control measurement are provided with a status code which characterises the reliability of such determinations of the content of surfactants.
- 15 9. A method as claimed in one or both of claims 6 and 7 wherein, depending on the outcome of the checking of the measuring equipment used, the automatic determination of the content of surfactants is continued and/or one or more of the following steps is/are carried out: analysis of differences discovered, correction of the measuring equipment, termination of the determinations of the content of surfactants, sending of a status message or an alarm signal to a higher-level process control
20 system or to a monitoring unit.
10. A method as claimed in one or more of claims 1 to 9 wherein the surfactants are nonionic surfactants.
11. A method as claimed in claim 10 wherein there is added in (d) a reagent which varies, in proportion to the content of nonionic surfactants, the interaction of the
25 sample with electromagnetic radiation, and measures the variation of such interaction.
12. A method as claimed in claim 11 wherein the reagent is a complex of two substances

A and B, the nonionic surfactants displacing substance B from the complex with substance A and in so doing changing the color or fluorescence properties of substance B.

- 5 13. A method as claimed in claim 11 wherein the reagent is a substance which forms a complex with anionic surfactants, which has different color or fluorescence properties to the free reagent.
- 10 14. A method as claimed in claim 13 wherein there is added in (d) a reagent which forms a complex with nonionic surfactants, which may be extracted into an organic solvent not miscible in all proportions with water, after addition of the reagent, the sample being extracted with the organic solvent, a phase separation into an aqueous and an organic phase being carried out and the interaction of the organic phase with electromagnetic radiation being measured.
- 15 15. A method as claimed in claim 14 wherein, after the phase separation, the organic phase is separated from the aqueous phase.
- 15 16. A method as claimed in one or both of claims 14 and 15 wherein there is used as the organic solvent not miscible in all proportions with water a halogen-containing solvent having a density greater than water.
- 20 17. A method as claimed in one or more of claims 14 to 16 wherein there is added as reagent an agent which undergoes a color reaction with the nonionic surfactant in the organic phase, the interaction of the organic phase with electromagnetic radiation being measured as the light absorption at a pre-set wavelength.
18. A method as claimed in claim 17 wherein tetrabromophenolphthalein ethyl ester is used as color reagent and the aqueous process solution is mixed with a buffer system having a pH of 7.
- 25 19. A method as claimed in claim 18 wherein the measurement of the light absorption in

(g) is carried out at a wavelength of 610 nm.

20. A method as claimed in claim 10 wherein the content of nonionic surfactants is determined chromatographically.
- 5 21. A method as claimed in claim 20 wherein, if required, oils and fats are removed from the sample by means of an absorbent, any ionic surfactants present are removed using an anion and/or cation exchange column and the variation in the refractive index of the solution freed of ionic surfactants and leaving the exchange column is measured.
- 10 22. A method as claimed in claim 10 wherein the nonionic surfactants are cleaved using hydrogen halide with the formation of volatile alkyl halides and the volatile alkyl halides are stripped out and detected.
23. A method as claimed in one or more of claims 1 to 9 wherein the surfactants are anionic surfactants, the content of which is determined electrochemically in (d).
- 15 24. A method as claimed in claim 23 wherein the pH of the sample is set to between 3 and 4, the sample is titrated with a titration reagent in the presence of an ion-sensitive membrane electrode and the variation in the electrode potential is measured.
25. A method as claimed in claim 24 wherein the sample is mixed with an alcohol having 1 to 3 carbon atoms.
26. A method as claimed in one or both of claims 24 and 25 wherein 1,3-didecyl-2-methylimidazolium chloride is used as titration reagent.
- 20 27. A method as claimed in one of more of claims 1 to 9 wherein the surfactants are cationic surfactants, the content of which is determined electrochemically in (d).
28. A method as claimed in claim 23 or claim 27 wherein a predetermined quantity of Na-dodecyl sulfate is added to the sample, the sample is titrated with Hyamin (N-

benzyl-N,N-dimethyl-N-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxyethoxyethyl ammonium chloride) and the titration end product is determined by means of an ion-sensitive electrode.

29. A method as claimed in one or more of claims 1 to 9 wherein the surfactants are
5 absorbed at the surface of an oscillator crystal and the variation in the oscillation frequency of the oscillator crystal is measured.
30. A method as claimed in one or more of claims 1 to 9 wherein the surfactants are adsorbed selectively at the surface of a glass fiber and the variation in the refraction of light at the glass fiber surface is detected.
- 10 31. A method as claimed in one or more of claims 1 to 30 wherein a cleaner solution is used as aqueous process solution and, on falling short of a pre-set minimum value for the content of nonionic, anionic or cationic surfactants or on request, a device is activated which meters one or more supplementary components into the cleaner solution.
- 15 32. A method as claimed in one or more of claims 1 to 31 wherein the filling levels and/or the consumption of the reagents used is monitored automatically and, on falling short of a pre-set minimum filling level, a warning message is emitted.
- 20 33. A method as claimed in one or more of claims 1 to 32 wherein the results of the determinations and/or of the check measurements and/or of the calibrations and/or the status signals are transmitted continuously or at pre-set time intervals and/or on request to a location different from the location of the determination.